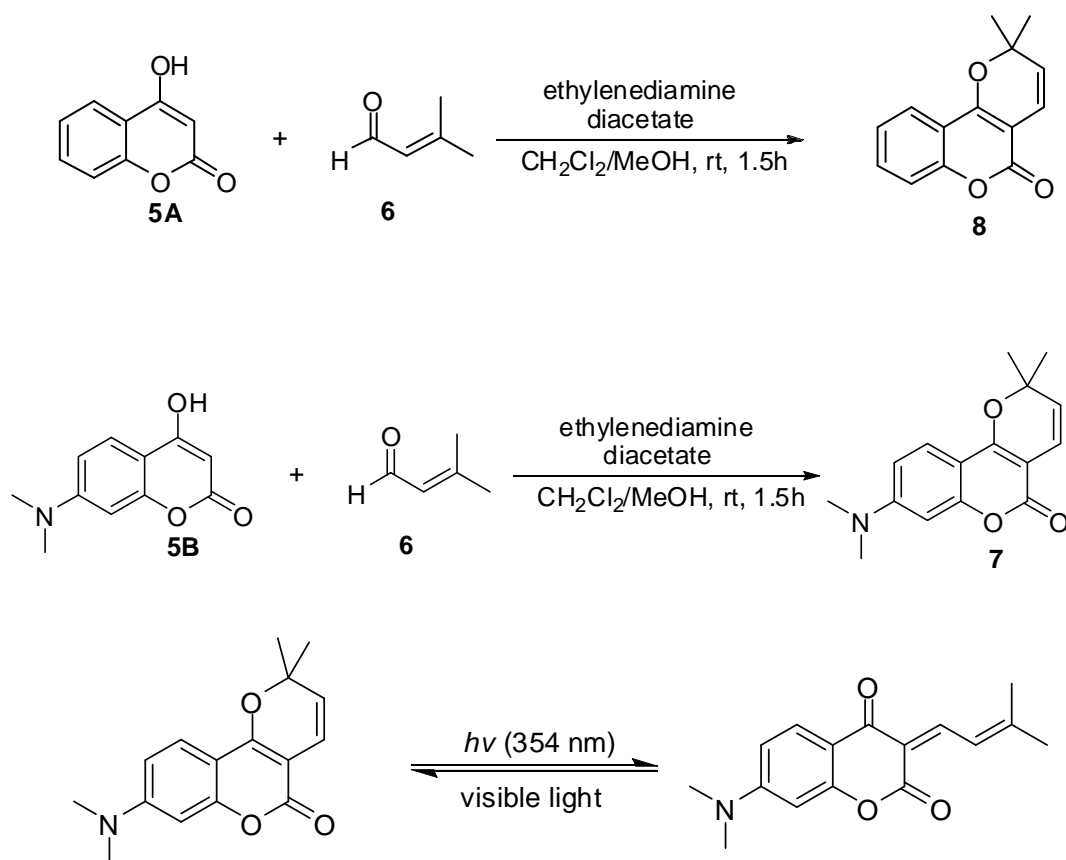


有機光致變色材料

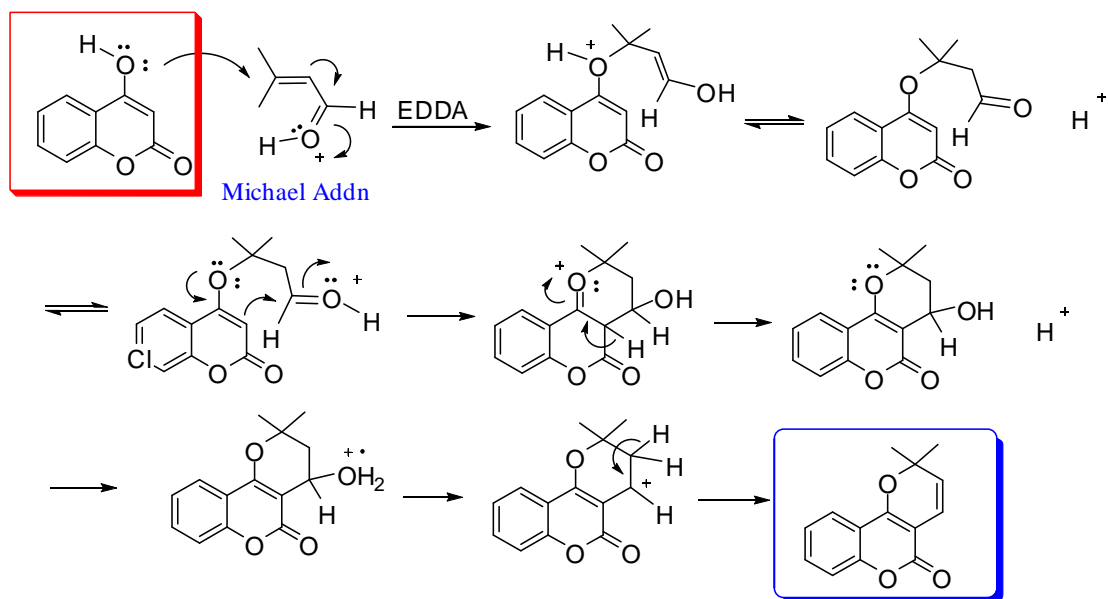
一、目的：

本實驗介紹一有機光致變色化合物之合成，並觀察其照光前後顏色之可逆變化。希望透過本實驗，學習者能對有機光致變色材料有初步了解與認識。本實驗中，同學除可學習基本有機化學實驗技巧外，並可實際操作有機化學課本中所介紹的縮合反應 (condensation reaction)。

二、實驗方程式：



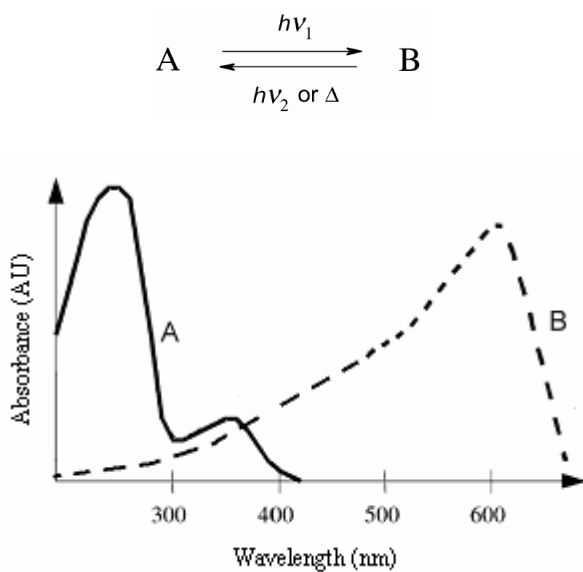
反應機構：



三、實驗原理：

光致變色 (photochromism) 簡單的定義¹是：化合物在二種狀態 (A 和 B) 吸收不同電磁輻射的可逆變化，擁有不同的吸收光譜。如下

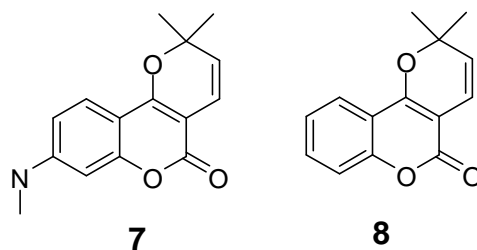
圖：



物質在顏色上的改變，不論從透明到黑色，或紅色到黃色，都可以很容易由人類的眼睛或使用分光光度計測得，像此類顏色的變化，在視覺上提供極為重要訊息，最明顯的應用是在交通訊號的控制。另外，藉由材料可選擇光的吸收或放射，限制光能量的穿透，而最常見的是以無機鹽（主要是矽）製備的眼鏡鏡片；但是近年來有機的光致變色的隱形眼鏡，因較透光及舒適已廣泛使用至各地。事實上，一些化學物質可經由可逆的光化學反應進行多種的光學傳送即可逆的物理現象，如光學記憶體及開關、可變的電流、離子穿透膜的傳輸等等，這些光致變色物(photochromic colorant)通常和聚合物、液晶材料及其它材料有關。當一個外來的變數被引進時，不管是化學的或物理的外在刺激物，都會引起顏色的改變或限制光的放射，尤其是當顏色的改變是可逆時，這個潛在的應用更大。²

光致變色材料之應用極為廣泛，例如雷射光攝影術(holography)及三度空間資訊儲存設備(three-dimensional memory information storage devices)等。本實驗利用一已知照光顏色變化不明顯之香豆素類(coumarin)光致變色物**7**與**8**，藉由引進二甲基胺官能基(dimethylamino group)於苯環上，除使此新衍生物具強螢光(fluorescence)性質外，並於照光開環後UV吸收光譜

產生紅位移 (red shift) 現象，呈現出明顯之顏色變化，並比較其照光後顏色之可逆變化。



四、實驗步驟：

合成 7-dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-pyrano[3,2-c]chromen-5-one(7):

取一個 25 毫升圓底燒瓶放入磁石，加入 100 毫克(0.487mmol) 7-二甲基胺-4-羥基香豆素(7-*N,N*-Dimethylamino-4-hydroxycoumarin) (**5B**) 溶於 5 毫升二氯甲烷與 2 毫升甲醇。

↓

加入 40.96 毫克(0.487mmol)3 甲基 2 丁烯醛(3-methylbut-2-enal)(**6**)。

↓

最後加入催化量的乙二胺乙二酸(ethylenediamine diacetate)

↓

室溫下攪拌約 1.5 小時。

↓

將溶劑抽掉後，加入 5 毫升二氯甲烷使固體溶解。

↓

將溶液到入分液漏斗中，加入 5 毫升水萃取 3 次。

↓

取有機層，加入適量的無水硫酸鎂，靜置數分鐘。

↓

以重力過濾方式，將濾液直接濾入以乾燥過的 25 毫升圓底瓶內。

↓

進行濃縮以除去二氯甲烷，得到固體

↓

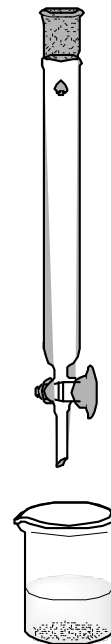
最終以滴管管柱層析分離得到純物質。

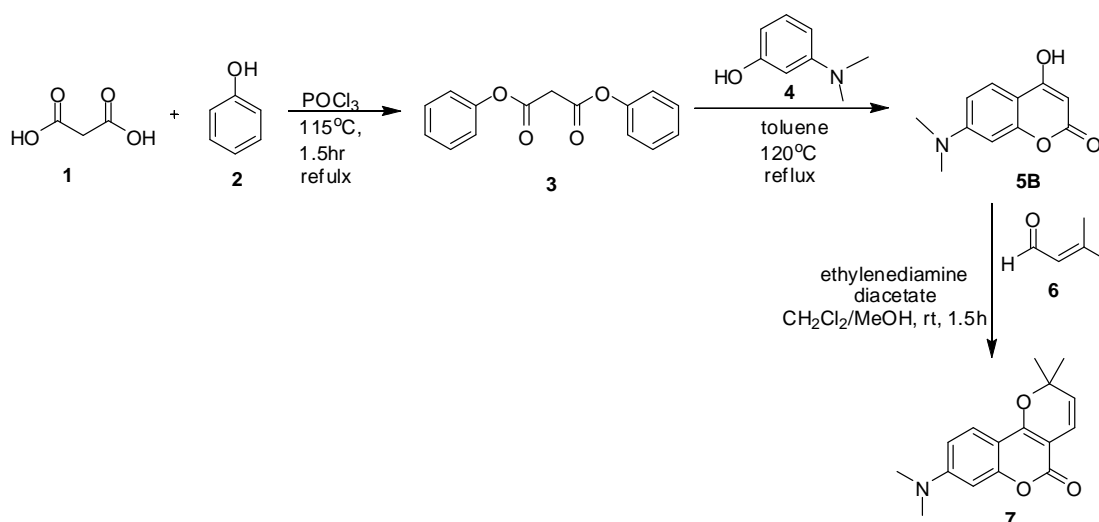
↓

乾燥。

↓

秤重並計算產率。





合成 7-dimethylamino-4-hydroxycoumarin(**5B**)

取一個 100 毫升圓底燒瓶放入磁石，加入 11 克(0.105mol)的 malonic acid (**1**)。

↓

在冰浴下加入 18.6 毫升(0.105mol)的 POCl_3 至圓底瓶中，攪拌約 15 分鐘。

↓

再將 11.5 毫升(0.105mol)的 phenol 加入圓底瓶中。

↓

使其圓底瓶移至溫度 115°C 的油浴鍋中，反應約 1.5 小時(note：溫度不可高於 115°C)。

↓

室溫靜置 1 小時待分層。

↓

將上層澄清液到入裝著飽和碳酸氫鈉水溶液(約 100 毫升)錐形瓶，邊攪拌，會產生白色固體 **(3)**。

↓

抽氣過濾收集固體並以正己烷清洗固體。

↓

乾燥，得 Diphenyl malonate**(3)**。

取一個 100 毫升圓底燒瓶放入磁石，加入 5 克(0.0196mol)的 Diphenyl malonate。

↓

加入 3-*N,N*-dimethylamino phenol 2.68 克(0.0196mol)。

↓

加入甲苯 50 毫升回流 12 小時，產生固體。

↓

以抽氣過濾，用乙酸乙酯清洗固體。

↓

乾燥，得 7-dimethylamino-4-hydroxycoumarin**(5B)**。

合成 2,2-Dimethyl-2H-pyrano[3,2-c]chromen-5-one (8) :

實驗方法與

7-dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-pyrano[3,2-c]chromen-5-one 相同，但

將起始物 7-二甲基胺-4-羥基香豆素

(7-*N,N*-Dimethylamino-4-hydroxycoumarin) 改為 4-羥基香豆素

(4-hydroxycoumarin)。

五、UV 燈照光實驗：

1. 取化合物 7 及 8 各 1 毫克，分別放置於 125 毫升錐形瓶中，再各加入 60 毫升二氯甲烷，使固體溶解後，蓋上鋁箔紙備用。
2. 取一些化合物 7 溶液放置於試管中，利用 UV 光燈 (365 nm) 照射，觀察其顏色變化。
3. 同樣地，將化合物 8 溶液放置於試管中，利用 UV 光燈 (365 nm) 照射，觀察其顏色變化。
4. 分別將已照光變色之試管，停止 UV 光燈照射，放置在可見光下觀察其退色之速率。

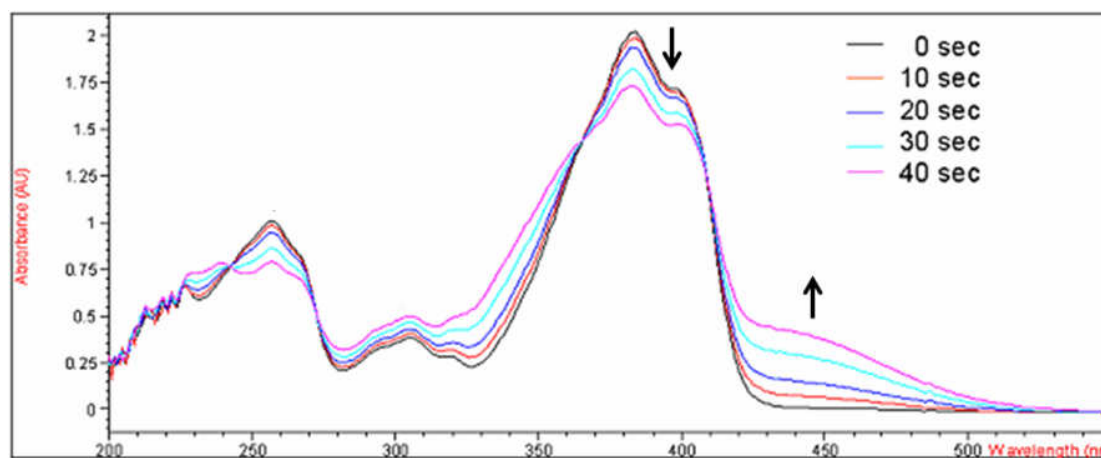
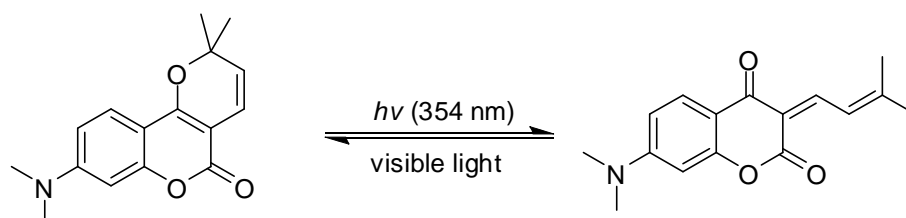
UV-vis 測量：

1. 將二氯甲烷加入石英管中當空白試劑，放置於 UV-vis 測量。
2. 再將已配好之化合物 7 溶液加入石英管中，放置於 UV-vis 測量。
3. 測完之後取出照光，每照光 10 秒鐘，測量一次 UV-vis，共測四

次。

六、參考文獻：

1. Boüas-Laurent, H.; Durr, H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639-665.
2. Bamfield, P. "Phenomena Involving a Reversible Colour Change" in *Chromic Phenomena*. Ch. 1, **2002**, 1-32.
3. Appendino, G.; Cravotto, G.; Taliapietra, S.; Nano, G. M. *Helv. Chim. Acta.* **1990**, *73*, 1865-1877.
4. Nagarajan, K.; Shenoy, S. J. *Ind. J. Chem.* **1992**, *31B*, 73-87.
5. Carreira, E. M.; Zhao, W. *Org. Lett.* **2003**, *22*, 4153-4154.



七、儀器裝置：

圓底瓶；分液漏斗；錐形瓶；UV 燈；UV-vis；滴管；矽膠。

八、藥品性質：

<p>Dichloromethane 二氯甲烷 CH_2Cl_2</p>	<p>無色透明易揮發液體，有刺激性芳香氣味，有毒，對肝與神經系統有一定毒性，高濃度時，對人有麻醉作用，蒸氣不燃燒，與空氣的混合物無爆炸性，比重1.33，沸點 39.75 度。</p>
<p>Methanol 甲醇 CH_3OH</p>	<p>最簡單的脂族醇。存在於木材的乾餾液中，故意稱為木精。過去是由木材乾餾液精製而得，目前合成法，使用一氧化碳與氫在加壓下經觸媒反應，製造而得。無色、透明、具流動性、揮發性、可燃性、刺激及有毒性液體。凝固點-97.68 度、沸點 64.51 度、比重 0.78。</p>

九、實驗報告：

(一) 化合物之製備：

1. 化合物 **7** 之產率 _____ %，熔點 _____ °C (文獻值 _____ °C)。

2. 化合物 **8** 之產率 _____ %，熔點 _____ °C (文獻值 _____ °C)。

(二) UV 燈照光實驗：

1. 化合物 **7** 照光前之顏色：_____，照光後之顏色：_____。

2. 化合物 **8** 照光前之顏色：_____，照光後之顏色：_____。

(三) UV-vis 測量：

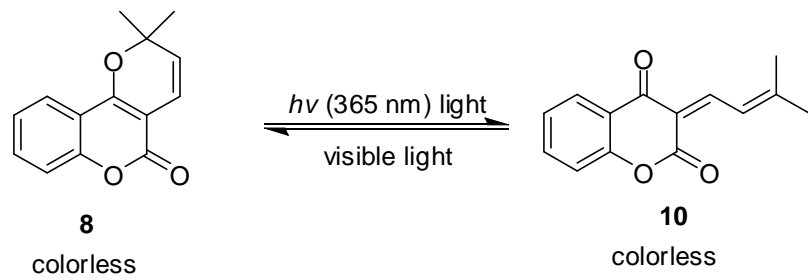
UV-vis 光譜共有 _____ 個等吸收點 (isosbestic point)，

分別是在 _____ nm。

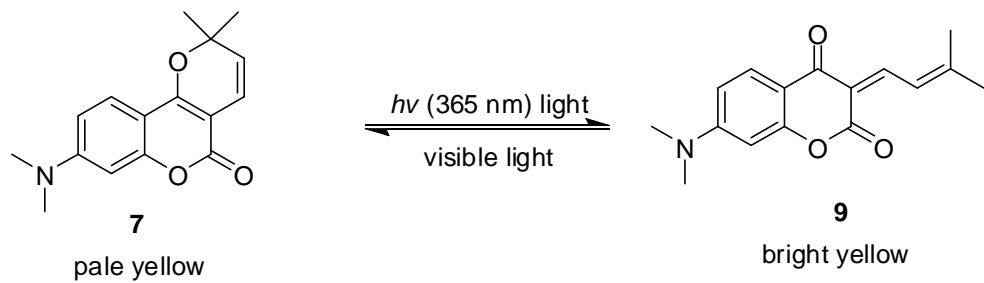
十、問題及討論：

1. 試寫出本實驗中各反應之平衡方程式及其照光之平衡方程式。
2. 在製備時為何要加入乙二胺二乙酸？
3. 探討兩化合物照光顏色變化差異之原因。

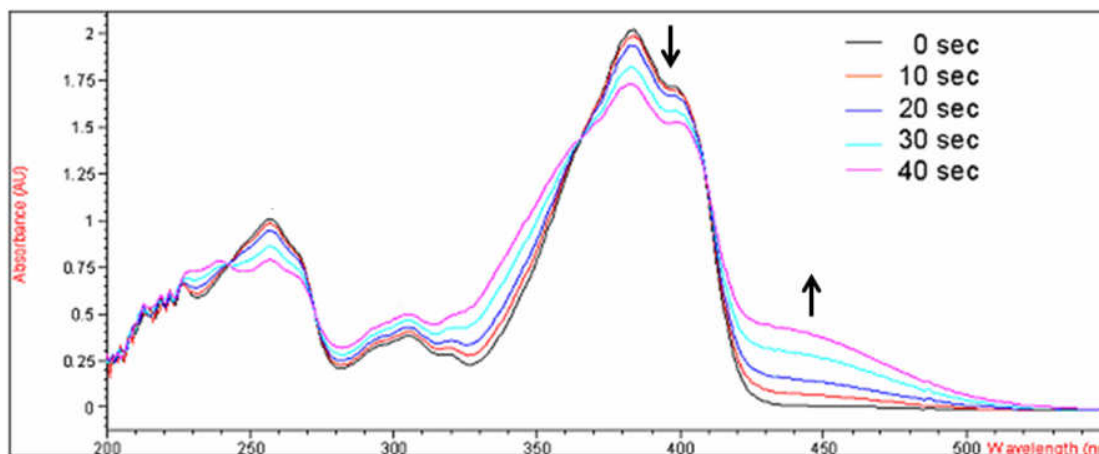
參考資料：



圖一、化合物 **8** 照光 (365 nm) 反應前後之結構與顏色變化



圖二、化合物 **7** 照光 (365 nm) 反應前後之結構與顏色變化



圖三、化合物 7 經光 (365 nm) 照射後之 UV 吸收變化

九、實驗報告：

(一) 化合物之製備：

3. 化合物 7 之產率 _____ %，（文獻值 148-149 °C）。

4. 化合物 8 之產率 _____ %，（文獻值 92-93 °C）。

(二) UV 燈照光實驗

3. 化合物 7 照光前之顏色：_____，照光後之顏色：_____。
_____。

4. 化合物 8 照光前之顏色：_____，照光後之顏色：_____。
_____。

(三) UV-vis 測量

UV-vis 光譜共有 4 個等吸收點 (isosbestic point)，

分別是在 242 nm、273 nm、368 nm 和 419 nm。